# PCT/EP 9 9 / 0 9 8 0 34965/ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND





REC'D 25 FEB 2000

**WIPO** PCT

Bescheinigung

GP 19/ 3803

Die BASF Aktiengesellschaft in Ludwigshafen/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Fungizide Mischungen auf der Basis von Morpholin- bzw. Piperidinderivaten und Oximetherderivaten"

am 19. Dezember 1998 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig das Symbol A 01 N 43/84 der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 2. November 1999 **Deutsches Patent- und Markenamt** Der Präsident

Im Auftrag

Hoiß

Aktenzeichen:

198 58 911.5

• 

# Patentansprüche

5

30

35

und

- 1. Fungizide Mischungen, enthaltend als aktive Komponenten
  - a) ein Morpholin- bzw. Piperidinderivat II ausgewählt aus der Gruppe der Verbindungen Ia, Ib, und Ic

10 
$$(H_3C)_3C \longrightarrow CH_2-CH(CH_3)-CH_2 \longrightarrow O$$
 (Ia)

(H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C  $\longrightarrow$  CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>  $\longrightarrow$  (Ib)

20

25 
$$H_3C-(C_nH_{2n}) - N O$$
 (Ic)

[n= 10,11,12 (60 - 70 %) oder 13]

b) Verbindungen der Formel II

D, VCIDINGUIGON GOI 192......

$$X^{2} \xrightarrow{X^{1}} NOR^{1} O$$

$$X^{2} \xrightarrow{N} R^{3} R^{4}$$

$$X^{3} \xrightarrow{X^{4}} X^{5} H R^{3} R^{4}$$

$$(II)$$

45 997/98 Lf/Bei 18.12.98

wobei die Substituenten  $X^1$  bis  $X^5$  und  $\mathbb{R}^1$  bis  $\mathbb{R}^4$  folgende Bedeutung haben:

- X¹ bis X⁵ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Thioal-koxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Sulfonylalkyl, Nitro, Amino, N-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Carboxylamino, N-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino;
- 10 R<sup>1</sup>  $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_2-C_6$ -Alkenyl,  $C_2-C_6$ -Alkinyl,  $C_1-C_4$ -Al-kyl- $C_3$ - $C_7$ -Cycloalkyl, wobei diese Reste Substituenten ausgewählt aus Halogen, Cyano, und  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy tragen können
- einen Phenylrest oder einen 5- oder 6-gliedrigen gesättigten oder ungesättigten Heterocyclylrest mit mindesten einem Heteroatom ausgewählt aus der Gruppe N, O und S, wobei die cyclischen Reste einen bis drei Substituenten ausgewählt aus der Gruppe aus Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkinyl aufweisen können,
- R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, N-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy

in einer synergistisch wirksamen Menge.

- 30 2. Fungizide Mischung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, welche in zwei Teilen konditioniert ist, wobei der eine Teil eine oder mehrere Verbindungen I in einem festen oder flüssi gen Träger enthält und der andere Teil eine oder mehrere Verbindungen der Formel II in einem festen oder flüssigen Träger enthält.
- 3. Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Pilze, deren Lebensraum oder die vor Pilzbefall zu schützenden Materialien, Pflanzen, Samen, Böden, Flächen oder Räume mit einer fungiziden Mischung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 2 behandelt, wobei die Anwendung der Verbindungen I und einer oder mehrerer Verbindungen der Formeln II gleichzeitig, und zwar gemeinsam oder getrennt, oder nacheinander erfolgen kann.

Fungizide Mischungen auf der Basis von Morpholin- bzw. Piperidinderivaten und Oximetherderivaten.

# 5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft fungizide Mischungen zur Bekämpfung von Schadpilzen sowie Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen unter Anwendung derartiger Mischungen.

10

Gegenstand der WO 97/40673 sind fungizide Mischungen, die u.a. Wirkstoffe der Formeln Ia, Ib und/oder Ic neben anderen fungiziden Wirkstoffen aus der Gruppe der Oximether und/oder der Carbamate enthalten.

15

20

$$(H_3C)_3C$$
  $CH_2$   $CH_2$   $CH_3$   $CH_3$   $CH_3$   $CH_3$ 

25

$$(H_3C)_3C$$
  $\longrightarrow$   $CH_2-CH(CH_3)-CH_2$   $\longrightarrow$   $(Ib)$ 

30

$$H_3C-(C_nH_{2n})$$
  $-N$  O (Ic)

35

Weitere fungizide Mischungen, die Wirkstoffe der Formeln Ia bis 40 Ic enthalten, sind aus den EP-A 797386, WO 97/06681, EP-B 425857, EP-B 524496, EP-A 690792, WO 94/22308 und EP-B 645087 bekannt.

In der DE 19722223 werden Mischungen aus Verbindungen der Formel II und Wirkstoffen aus der Klasse der Strobilurine beschrieben.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, weitere besonders wirksame Mischungen zur Bekämpfung von Schadpilzen und insbesondere für bestimmte Indikationen zur Verfügung zu stellen.

5 Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe mit einer Mischung gelöst wird, welche als Wirkstoffe Morpholin- oder Piperidinderivate der eingangs definierten Formel I und als weitere fungizid wirksame Komponente mindestens einen fungiziden Wirkstoffder Formel II

10

$$X^{2}$$

$$X^{3}$$

$$X^{4}$$

$$X^{5}$$

$$X^{1}$$

$$X^{1}$$

$$X^{2}$$

$$X^{2}$$

$$X^{3}$$

$$X^{4}$$

$$X^{5}$$

$$X^{6}$$

$$X^{7}$$

$$X^{1}$$

$$X^{2}$$

$$X^{1}$$

$$X^{2}$$

$$X^{3}$$

$$X^{4}$$

$$X^{5}$$

$$X^{5}$$

$$X^{6}$$

$$X^{7}$$

$$X^{1}$$

$$X^{2}$$

$$X^{3}$$

$$X^{4}$$

$$X^{5}$$

$$X^{5}$$

$$X^{7}$$

$$X^{7$$

15

wobei die Substituenten  $X^1$  bis  $X^5$  und  $\mathbb{R}^1$  bis  $\mathbb{R}^4$  folgende Bedeutung haben:

20

 $X^1$  bis  $X^5$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen,  $C_1-C_4-Alkyl$ ,  $C_1-C_4-Halogenalkyl$ ,  $C_1-C_4-Alkoxy$ ,  $C_1-C_4-Halogenalkoxy$ ,  $C_1-C_4-Alkylthio$ ,  $C_1-C_4-Thioalkoxy$ ,  $C_1-C_4-Sulfonylalkyl$ , Nitro, Amino,  $N-C_1-C_4-Carboxylamino$ ,  $N-C_1-C_4-Alkylamino$ ;

25

 $R^1$   $C_1-C_4-Alkyl$ ,  $C_2-C_6-Alkenyl$ ,  $C_2-C_6-Alkinyl$ ,  $C_1-C_4-Al-kyl-C_3-C_7-Cycloalkyl$ , wobei diese Reste Substituenten ausgewählt aus Halogen, Cyano, und  $C_1-C_4-Alkoxy$  tragen können

30

einen Phenylrest oder einen 5- oder 6-gliedrigen gesättigten oder ungesättigten Heterocyclylrest mit mindestens einem Heteroatom ausgewählt aus der Gruppe N, O und S, wobei die cyclischen Reste einen bis drei Substituenten ausgewählt aus der Gruppe aus Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkinyl aufweisen können,

40

35

 $R^3$  und  $R^4$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylthio, N- $C_1$ - $C_4$ -Alkylamino,  $C_1$ - $C_4$ -Halogenalkyl oder  $C_1$ - $C_4$ -Halogenalkoxy

45

in einer synergistisch wirksamen Menge enthält.

Die erfindungsgemäßen Mischungen wirken synergistisch und sind daher zur Bekämpfung von Schadpilzen und insbesondere von echten Mehltaupilzen besonders geeignet.

5 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung steht Halogen für Fluor, Chlor, Brom und Jod und insbesondere für Fluor, Chlor und Brom.

Der Ausdruck "Alkyl" umfaßt geradkettige und verzweigte Alkylgruppen. Vorzugsweise handelt es sich dabei um geradkettige oder verzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl- und insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppen. Beispiele für Alkylgruppen sind Alkyl wie insbesondere Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl 1,1-Dimethylethyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1,1-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylpentyl, 1,3-Dimethylpentyl

- tyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 1,1-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, tyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl,
- 20 n-Heptyl, 1-Methylhexyl, 1-Ethylpentyl, 2-Ethylpentyl, 1-Propylbutyl, Octyl, Decyl, Dodecyl.

Halogenalkyl steht für eine wie oben definierte Alkylgruppe, die mit einem oder mehreren Halogenatomen, insbesondere Fluor und

25 Chlor, teilweise oder vollständig halogeniert ist. Vorzugsweise sind 1 bis 3 Halogenatome vorhanden, wobei die Difluormethan/oder die Trifluormethylgruppe besonders bevorzugt ist.

Die Alkenylgruppe umfaßt geradkettige und verzweigte C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alke-30 nylgruppen. Beispiele für Alkenylgruppen sind 2-Propenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, 1-Methyl-2-propenyl, 2-Methyl-2-propenyl, 2-Pentenyl, 3-Pentenyl, 4-Pentenyl, 1-Methyl-2-butenyl, 2-Methyl-2-butenyl, 3-Methyl-2-butenyl, 1-Methyl-3-butenyl, 2-Methyl-3-butenyl, 3-Methyl-3-butenyl, 1,1-Dimethyl-2-propenyl, 1,2-Dimethyl, 3-Methyl-3-butenyl, 1,1-Dimethyl-2-propenyl, 1,2-Dimethyl-3-butenyl, 1,2-D

- 35 thyl-2-propenyl, 1-Ethyl-2-propenyl, 2-Hexenyl, 3-Hexenyl, 4-Hexenyl, 5-Hexenyl, 1-Methyl-2-pentenyl, 2-Methyl-2-pentenyl, 3-Methyl-2-pentenyl, 1-Methyl-3-pentenyl, 2-Methyl-3-pentenyl, 3-Methyl-3-pentenyl, 4-Methyl-3-pentenyl, 1-Methyl-4-pentenyl, 2-Methyl-4-pentenyl, 3-Methyl-4-pentenyl, 4-Methyl-4-pentenyl, 4-Methyl-
- 40 thyl-4-pentenyl, 1,1=Dimethyl-2-butenyl, 1,1-Dimethyl-3-butenyl,
  1,1-Dimethyl-3-butenyl, 1,2-Dimethyl-2-butenyl, 1,2-Dimethyl-3-butenyl, 1,3-Dimethyl-2-butenyl, 1,3-Dimethyl-3-butenyl,
  2,2-Dimethyl-3-butenyl, 2,3-Dimethyl-2-butenyl, 2,3-Dimethyl-3-butenyl, 1-Ethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-3-butenyl,
- 45 2-Ethyl-2-butenyl, 2-Ethyl-3-butenyl, 1,1,2-Trimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1-methyl-2-propenyl und 1-Ethyl-2-methyl-2-propenyl, ins-

4

besondere 2-Propenyl, 2-Butenyl, 3-Methyl-2-butenyl und 3-Methyl-2-pentenyl.

Die Alkenylgruppe kann mit einem oder mehreren Halogenatomen, 5 insbesondere Fluor und Chlor, partiell oder vollständig halogeniert sein. Vorzugsweise weist sie 1 bis 3 Halogenatome auf.

Die Alkinylgruppe umfaßt geradkettige und verzweigte  $C_3$ - $C_6$ -Alkinylgruppen. Beispiele für Alkinylgruppen sind 2-Propinyl, 2-Buti-

- 10 nyl, 3-Butinyl, 1-Methyl-2-propinyl, 2-Pentinyl, 3-Pentinyl,
  4-Pentinyl, 1-Methyl-3-butinyl, 2-Methyl-3-butinyl, 1-Methyl-2-butinyl, 1,1-Dimethyl-2-propinyl, 1-Ethyl-2-propinyl,
  2-Hexinyl, 3-Hexinyl, 4-Alkinyl, 5-Hexinyl, 1-Methyl-2-pentinyl,
  1-Methyl-3-pentinyl, 1-Methyl-4-pentinyl, 2-Methyl-3-pentinyl,
- 15 2-Methyl-4-pentinyl, 3-Methyl-4-pentinyl, 4-Methyl-2-pentinyl, 1,2-Dimethyl-2-butinyl, 1,1-Dimethyl-3-butinyl, 1,2-Dimethyl-3-butinyl, 2,2-Dimethyl-3-butinyl, 1-Ethyl-2-butinyl, 1-Ethyl-3-butinyl, 2-Ethyl-3-butinyl und 1-Ethyl-1-methyl-2-propinyl.

Bei der  $C_1$ - $C_4$ -Alkylen- $C_3$ - $C_7$ -Cycloalkylgruppe handelt es sich um eine  $C_3$ - $C_7$ -Cycloalkylgruppe, wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl, die über einen  $C_1$ - $C_4$ -Alkylenrest gebunden ist.

Als Substituenten  $R^2$  sind neben Phenyl (ggf. substituiert) insbesondere Thienyl, Pyrazolyl, Pyrrolyl, Imidazolyl, Thiazolyl, Furyl, Pyridazinyl und Pyrimidinyl zu nennen. Bevorzugte Substituenten an diesen Ringsystemen sind Halogen (insbesondere F und 30 Cl),  $C_1-C_4$ -Alkoxy (insbesondere Methoxy) und  $C_1-C_4$ -Alkyl (insbesondere Methoxy)

sondere Methyl, Ethyl). Die Zahl der Ringsubstituenten kann 1 bis 3, insbesondere 1 bis 2 betragen. Phenyl oder substituiertes Phenyl, Thienyl, Thienyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Pyrazolyl und Pyrazol-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl werden besonders bevorzugt.

Bei den Substuituenten  $R^3$  und  $R^4$  handelt es sich um  $C_1-C_4-Alkyl$ ,  $C_1-C_4-Alkoxy$ ,  $C_1-C_4-Alkyl$ thio,  $N-C_1-C_4-Alkyl$ amino,  $C_1-C_4-Halogenal-kyl$  oder  $C_1-C_4-Halogenalkoxy$ . Bevorzugte Substituenten  $R^3$  und  $R^4$  sind Wasserstoff, F, Cl, Methyl, Ethyl, Methoxy, Thiomethyl und 40 N-Methylamino.  $R^3$  und  $R^4$  können auch zusammen eine Gruppierung =0 bilden.

Die Morpholin- bzw. Piperidinderivate I (Ia: common name: Fenpropimorph, US-A 4,202,894; Ib: common name: Fenpropidin, US-A 4,202,894; Ic: common name: Tridemorph, DE-A 11 64 152), deren Herstellung und deren Wirkung gegen Schadpilze sind bekannt und als kommerzielle Produkte erhältlich.

Die Verbindungen der Formel II sowie Verfahren zu deren Herstellung sind in der WO-A 96/19442 und den älteren Anmeldungen DE 1 97 41098.7 und 1 97 41099.5 beschrieben.

- 5 Unter den Verbindungen der Formel II sind solche bevorzugt, bei denen  $\mathrm{X}^1$  eine  $\mathrm{C}_1$ - $\mathrm{C}_4$ -Halogenalkyl, insbesondere eine Trifluormethylgruppe und  $\mathrm{X}^2$  und  $\mathrm{X}^3$  ein Wasserstoffatom oder eine Halogengruppe, insbesondere ein Wasserstoffatom darstellen.  $\mathrm{X}^4$  und  $\mathrm{X}^5$  sind bevorzugt Wasserstoff, Halogen (insbesondere Cl oder F),
- 10  $^{\text{C}}_{1}$ - $^{\text{C}}_{4}$ -Alkoxy (insbesondere Methoxy oder Ethoxy),  $^{\text{C}}_{1}$ - $^{\text{C}}_{4}$ -Alkylthio (insbesondere Methylthio oder Ethylthio),  $^{\text{C}}_{1}$ - $^{\text{C}}_{4}$ -Halogenalkyl (insbesondere Trifluormethyl) oder  $^{\text{C}}_{1}$ - $^{\text{C}}_{4}$ -Halogenalkoxy (insbesondere Trifluormethoxy).
- 15 Als Substituenten  $R^1$  werden  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl (Methyl, Ethyl, n- und i-Propyl und t-Butyl),  $C_1$ - $C_4$ -Alkylen- $C_3$ - $C_7$ -Cycloalkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkenyl (insbesondere Ethenyl, Propenyl und Butenyl, die insbesondere mit Halogen (vorzugsweise Cl) substituiert sein können), Propinyl, Cyanomethyl und Methoxymethyl bevorzugt. Unter den  $C_1$ - $C_4$ -Al-
- 20 kylen- $C_3$ - $C_7$ -Cycloalkylsubstituenten sind insbesondere methylensubstituierte Verbindungen, insbesondere Methylencyclopropyl, Methylencyclopentyl, Methylencyclohexyl und Methylencyclohexenyl bevorzugt. Die Ringe in diesen Substituenten können vorzugsweise mit Halogen substituiert sein.
- Als Substituenten R<sup>2</sup> sind neben Phenyl (ggf. substituiert) insbesondere Thienyl, Pyrazolyl, Pyrrolyl, Imidazolyl, Thiazolyl, Furyl, Pyridazinyl und Pyrimidinyl zu nennen. Bevorzugte Substituenten an diesen Ringsystemen sind Halogen (insbesondere F und C1), C1-C4-Alkoxy (insbesondere Methoxy) und C1-C4-Alkyl (insbesondere Methyl, Ethyl). Die Zahl der Ringsubstituenten kann 1 bis 3, insbesondere 1 bis 2 betragen. Phenyl oder substituiertes Phe-
- 35 Bevorzugte Verbindungen der Formel II sind den Tabellen der bereits erwähnten WO 96/019442 zu entnehmen. Von diesen wiederum sind insbesondere die in der nachfolgenden Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen besonders bevorzugt ( $\mathbb{R}^3$  und  $\mathbb{R}^4$  sind jeweils Wasserstoff).

Tabelle 1:

40

nyl wird besonders bevorzugt.

	Nr.	X <sup>1</sup>	X <sup>2</sup>	X <sup>3</sup>	X4	X <sup>5</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
	II.1	CF <sub>3</sub>	н	н	Н	Н	Ethyl	Ph-4-OMe
45	II.2	CF <sub>3</sub>	н	н	н	Н	Methyl	Ph-4-OMe
	II.3	CF <sub>3</sub>	н	н	н	н	-CH <sub>2</sub> -cPr	2-Thienyl
	II.4	CF <sub>3</sub>	Н	н	Н	н	-CH <sub>2</sub> -cPr	3-Thienyl

	6							
	Nr.	X <sup>1</sup>	X <sup>2</sup>	X <sup>3</sup>	X4	X <sup>5</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
	II.5	CF <sub>3</sub>	Н	Н	н	Н	-CH <sub>2</sub> -cPr	Ph-2,4-F <sub>2</sub>
5	II.6	CF <sub>3</sub>	Н	Н	Н	Н	-CH <sub>2</sub> -cPr	Ph-2-F
	II.7	CF <sub>3</sub>	н	Н	H -	Н	-CH <sub>2</sub> -cPr	Ph-2-F-4-OMe
	II.8	CF <sub>3</sub>	Н	Н	Н	Н	-CH <sub>2</sub> -cPr	Ph-3-Me
	II.9	CF <sub>3</sub>	Н	Н	Н	н	-CH <sub>2</sub> -cPr	Ph-3-Me-4-OMe
	II.10	CF <sub>3</sub>	Н	Н	Н	Н	-CH <sub>2</sub> -cPr	Ph-4-F
10	II.11	CF <sub>3</sub>	Н	H·	Н	Н	-CH <sub>2</sub> -cPr	Ph-4-Me
10	II.12	CF <sub>3</sub>	Н	Н	н	Н	-CH <sub>2</sub> -cPr	Ph-4-OMe
	II.13	CF <sub>3</sub>	Н	Н	Н	Н	-CH <sub>2</sub> -cPr	Ph
	II.14	CF <sub>3</sub>	Н	Н	Н	н	-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	Ph
	II.15	CF <sub>3</sub>	Н	H	H	H	-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	Ph-4-OMe
15	II.16	CF <sub>3</sub>	Н	Н	Н	Н	-CH <sub>2</sub> -CH=CCl <sub>2</sub>	Ph-4-OMe
	II.17	CF <sub>3</sub>	Н	Н	Н	F	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	Ph-4-OMe
	II.18	CF <sub>3</sub>	Н	Н	Н	F	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Ph
	II.19	CF <sub>3</sub>	н	H	Н	ਬ	-CH <sub>3</sub>	Ph-4-OMe
20	II.20	CF <sub>3</sub>	н	н	н	F	-CH <sub>2</sub> -cPr	Ph
	II.21	CF <sub>3</sub>	Н	Н	Н	F	-CH <sub>2</sub> -cPr	Ph-2-F
	II.22	CF <sub>3</sub>	H	Н	Н	F	-CH <sub>2</sub> -cPr	Ph-2,4-F <sub>2</sub>
	II.23	CF <sub>3</sub>	Н	Н	H	F	-CH <sub>2</sub> -cPr	Ph-2-F-3-Me
25	II.24	CF <sub>3</sub>	Н	H	Н	F	-CH <sub>2</sub> -cPr	Ph-2-F-4-OMe
	II.25	CF <sub>3</sub>	Н	н	Н	F	-CH <sub>2</sub> -cPr	Ph-3,5-Me <sub>2</sub>
	II.26	CF <sub>3</sub>	Н	Н	Н	F	-CH <sub>2</sub> -cPr	3-Methyl-pyra- zol-1-yl
30	II.27	CF <sub>3</sub>	Н	Н	н	F	-CH <sub>2</sub> -cPr	3-Methyl- 2-thienyl
	II.28	CF <sub>3</sub>	н	Н	Н	F	-CH <sub>2</sub> -cPr	2-Thienyl
	II.29	CF <sub>3</sub>	Н	Н	Н	F	-CH <sub>2</sub> -cPr	3-Thienyl
	II.30	CF <sub>3</sub>	Н	H	Н	F	-CH <sub>2</sub> -CHF <sub>2</sub>	Ph-4-OMe
35	II.31	CF <sub>3</sub>	н	Н	H	F	-CH <sub>2</sub> -OCH <sub>3</sub>	Ph-4-OMe
	II.32	CF <sub>3</sub>	H	H ·	Н	F	-CH <sub>2</sub> -OCH <sub>3</sub>	Ph
	II.33	CF <sub>3</sub>	H	Н	Н	F	-CH <sub>2</sub> CN	Ph-4-Ome
	II.34	CF <sub>3</sub>	H-	Н	Н	F	-CH <sub>2</sub> CN	Ph
	II.35	CF <sub>3</sub>	н	Н	Н	F	-CH <sub>2</sub> -C≡CH	Ph
40	II.36	CF <sub>3</sub>	H	H	Н	F	-CH <sub>2</sub> -C≡CH	Ph-4-OMe
	II.37	CF <sub>3</sub>	н	H	H	F	-CH <sub>2</sub> -C≡CH	Ph-2-F
	II.38	CF <sub>3</sub>	H	Н	Н	F	-CH <sub>2</sub> -C≡CH	Ph-4-Me
	II.39	CF <sub>3</sub>	Н	H	Н	F	-CH <sub>2</sub> -C≡CH	2-Thienyl
45	II.40	CF <sub>3</sub>	Н	Н	Н	F.	-CH <sub>2</sub> -C≡CH	Ph-2-F-4-OMe
	II.41	CF <sub>3</sub>	Н	Н	Н	F	i-Propyl	Ph
	II.42	CF <sub>3</sub>	Н	Н	Н	F	n-Butyl	Ph

	Nr.	X <sup>1</sup>	X <sup>2</sup>	Х3	X4	X <sup>5</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
	II.43	CF <sub>3</sub>	Н	Н	Н	F	n-Propyl	Ph
	II.44	CF <sub>3</sub>	Н	н	H	F	t-Butyl	Ph
5	II.45	CF <sub>3</sub>	Н	Н	H	C1	-CH <sub>3</sub>	
	II.46	CF <sub>3</sub>	Н	H	Н	Cl	-CH <sub>2</sub> CN	Ph-4-OMe
	II.47	CF <sub>3</sub>	н	H	H	Cl	-CH <sub>2</sub> -OMe	Ph-4-OMe
	II.48	CF <sub>3</sub>	н	Н	H	C1	-CH <sub>2</sub> -cPr	Ph
10	II.49	CF <sub>3</sub>	Н	H	Н	Cl	-CH <sub>2</sub> -cPr	3-Methyl-pyra- zol-1-yl
	II.50	CF <sub>3</sub>	н	H	Н	Cl	-CH <sub>2</sub> -cPr	2-Thienyl
	II.51	CF <sub>3</sub>	н	H	Н	Cl	-CH <sub>2</sub> -cPr	Ph-2,4-F <sub>2</sub>
	II.52	CF3	Mark a street	li 🌉 et dans en andere	Н	Cl	-CH <sub>2</sub> -C≡CH	Ph-4-OMe
15	II.53	CF <sub>3</sub>	Н	н	Н	CF <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	Ph-4-OMe
	II.54	CF <sub>3</sub>	н	Н	Н	CF <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	Ph-4-OMe
	II.55	CF <sub>3</sub>	Н	н	Н	CF <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -cPr	2-Thienyl
	II.56	CF <sub>3</sub>	н	Н	Н	CF <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -cPr	Ph-2-F-5-Me
20	II.57	CF <sub>3</sub>	н	H	H	CF <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -cPr	Ph-4-OMe
20	II.58	CF <sub>3</sub>	н	H	Н	CF <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -cPr	Ph
	II.59	CF <sub>3</sub>	н	Н	Н	OCH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Ph-4-OMe
	II.60	CF <sub>3</sub>	Н	Н	Н	OCH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -cPr	Ph-4-OMe
	II.61	CF <sub>3</sub>	Н	H	Н	OCH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -cPr	Ph
25	II.62	CF <sub>3</sub>	H	H	Н	SCH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -cPr	Ph
	II.63	CF <sub>3</sub>	Н	Н	Н	SCH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -cPr	Ph-4-Ome
	II.64	CF <sub>3</sub>	H	Н	Cl	F	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> Cl	Ph
	II.65	CF <sub>3</sub>	Н	Н	Cl	F	-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	Ph-4-OMe
30	II.66	CF <sub>3</sub>	Н	H	Cl	F	-CH <sub>2</sub> -cPr	2-Thienyl
	II.67	CF3	Н	Н	Cl	F.	-CH <sub>2</sub> -cPr	Ph-2-F
	II.68	CF <sub>3</sub>	Н	н .	Cl	F	-CH <sub>2</sub> -cPr	Ph
	II.69	CF <sub>3</sub>	н	Н	Cl	F	-CH <sub>2</sub> -cPr	Ph-2-F-5-Me
35	II.70	CF <sub>3</sub>	Н	Н	C1	Cl	-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	Ph-4-OMe
	II.71	CF <sub>3</sub>	Н	Н	Cl	C1	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	Ph
	II.72	CF <sub>3</sub>	Н	Н	Cl	Cl	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Ph-2-F-5-Me
	II.73	CF <sub>3</sub>	H	H	Cl	Cl	-CH <sub>2</sub> -cPr	Ph-3,5-Me <sub>2</sub>
40	II.74	CF <sub>3</sub>	Н	H	SCH <sub>3</sub>	F	-CH <sub>2</sub> -cPr	Ph-4-OMe
40	II.75	CF <sub>3</sub>	Н	Н	OCH <sub>3</sub>	F	-CH <sub>2</sub> -cPr	Ph-4-OMe
	II.76	CF <sub>3</sub>	Н	F	Н	Н	-CH <sub>2</sub> -cPr	Ph
	II.77	CF <sub>3</sub>	Н	F	Н	Н	-СН2-СН3	Ph-4-OMe
	II.78	CF <sub>3</sub>	Н	Н	F	F	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Ph
45	II.79	CF <sub>3</sub>	Н	Н	F	F	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> Cl	Ph-2-F-5-Me
	II.80	CF <sub>3</sub>	Н	Н	F	F	-CH <sub>2</sub> -OCH <sub>3</sub>	Ph-4-OMe
,								

	<u> </u>							
	Nr.	X <sup>1</sup>	X <sup>2</sup>	Х3	X <sup>4</sup>	X <sup>5</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
5	II.81	CF <sub>3</sub>	н	н	F	F	-CH <sub>2</sub> -cPr	Ph
	II.82	CF <sub>3</sub>	Н	Н	F	F	-CH <sub>2</sub> -cPr	3-Methyl-pyra- zol-1-yl
	II.83	CF <sub>3</sub>	Н	Н	F	F	-CH <sub>2</sub> -cPr	3-Methyl- 2-thienyl
	II.84	CF <sub>3</sub>	н	Н	F	F	-CH <sub>2</sub> -cPr	Ph-2-F-3-Me
	II.85	CF <sub>3</sub>	Н	Н	F	F	-CH <sub>2</sub> -cPr	Ph-2-F-4-OMe
10	II.86	CF <sub>3</sub>	н	Н	F	F	-CH <sub>2</sub> -cPr	Ph-2-F-5-Me
	II.87	CF <sub>3</sub>	н	Н	F	F	-CH <sub>2</sub> -cPr	Ph-4-OMe
	II.88	CF <sub>3</sub>	н	Н	F	F	-CH <sub>2</sub> -cPr	Ph-4F
	II.89	CF <sub>3</sub>	н	Н	F	F	i-Propyl	Ph-4-OMe
15	II.90	CF <sub>3</sub>	н	н	F	F	n-Butyl	Ph-4-OMe
1.7	II.91	CF <sub>3</sub>	н	Н	F	F	-CH <sub>2</sub> -C≡CH	Ph-4-OMe
	II.92	CF <sub>3</sub>	Н	Н	CF <sub>3</sub>	F	-CH <sub>3</sub>	Ph-4-OMe
	II.93	CF <sub>3</sub>	Н	Н	CF <sub>3</sub>	F	-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	Ph
	II.94	CF <sub>3</sub>	Н	Н	CF <sub>3</sub>	F	-CH <sub>2</sub> -cPr	Ph
20	II.95	CF <sub>3</sub>	Н	Н	Cl	C1	-CH <sub>2</sub> -CHxe-3	Ph
	II.96	CF <sub>3</sub>	H	H	F	Н	-CH <sub>2</sub> -cPr	Ph-4-F
	II.97	CF <sub>3</sub>	Н	Н	Cl	Cl	-CH <sub>2</sub> -cHex	Ph
	II.98	CF <sub>3</sub>	H	Н	Н	F	-CH <sub>2</sub> -SCH <sub>3</sub>	Ph
25	II.99	CF <sub>3</sub>	Н	Н	Н	F	-CH <sub>2</sub> -SOCH <sub>3</sub>	Ph
	II.100	CF <sub>3</sub>	Н	Н	Н	F	-CH <sub>2</sub> -SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Ph
	II.101	CF <sub>3</sub>	H	Н	Н	F	-CH <sub>2</sub> -NHMe	Ph .
	II.102	CF <sub>3</sub>	H	Н	Н	F	CH <sub>2</sub> -CONH <sub>2</sub>	Ph
30	II.103	CF <sub>3</sub>	Н	Н	Н	F	CH <sub>2</sub> CON (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Ph

In der vorstehenden Tabelle steht 'cPr für Cyclopropyl, cHxe-n fün in Position n ungesättigtes Cyclohexenyl, c-Hex für Cyclohexyl und Ph für Phenyl.

<sup>35</sup> Besonders bevorzugt werden Verbindungen II, in denen  $\mathbb{R}^1$  für einen Rest  $CH_2$ -cPr und  $R^2$  für einen ggf. substituierten Phenylrest steht. Von diesen wiederum bevorzugt sind die Verbindungen, in denen  $X^4$  und X5 Halogen, vorzugsweise F, bedeuten.

Weitere bevorzugte Verbindungen der Formel II ergeben sich aus den nachstehenden Tabellen 2 und 3.

Tabelle 2: Verbindungen der Formel I'

5 (I') 10

wobei die Substituenten die folgenden Bedeutungen haben:

15	Nr.	X <sup>1</sup>	R'	Fp. (oC)
-	II.104	H	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>2</sub>	86-88
-	II.105	Н	4-F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>2</sub>	79-81
20	II.106	Н	4-C1-C6H4-CH2	105-107
<b>2</b> 0	II.107	Н	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>2</sub>	73-76 <sub>.</sub>
	II.108	Н	4-CF <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>2</sub>	
	II.109	5-F	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>2</sub>	87-90
	II.110	5-F	4-F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>2</sub>	71-74
25	II.111	5-F	4-C1-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>2</sub>	
	II.112	5-F	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>2</sub>	90-92
. 🗖	II.113	5-F	$4-CF_3-C_6H_4-CH_2$	
	II.114	Н	2-Thienylmethyl	87-89
30	II.115	Н	3-Thienylmethyl	
	II.116	5-F	2-Thienylmethyl	
	II.117	5-F	3-Thienylmethyl	

35

10 Tabelle 3: Verbindungen der Formel I''

5 
$$N - CO - R''$$
 (I)

	Nr.	OX <sup>1</sup>	X <sup>2</sup>	R <sup>1</sup>	R''	Fp.°C	
	II.118	CHF <sub>2</sub>	н	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub>		
	II.119	CHF <sub>2</sub>	н	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>2</sub>		
15	II.120	CHF <sub>2</sub>	Н	CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub>		
	II.121	CHF <sub>2</sub>	Н	CH <sub>2</sub> -C≡CH	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub>		
	II.122	CHF <sub>2</sub>	Н	CH2-C≡CH	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>2</sub>		
	II.123	CHF <sub>2</sub>	н	cPr	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub>		
20	II.124	CF <sub>3</sub>	Н	cPr	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub>		
	II.125	CHF <sub>2</sub>	Н	cPr	4-F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>2</sub>	75-77	
	II.126	CHF <sub>2</sub>	н	cPr	4-C1-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>2</sub>	81-83	
	II.127	CHF <sub>2</sub>	Н	cPr	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>2</sub>	57-59	
25	II.128	CHF <sub>2</sub>	Н	cPr	4-CF <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>2</sub>		
23	II.129	CHF <sub>2</sub>	Н	cPr	2-Thienylmethyl	Öl	
	II.130	CHF <sub>2</sub>	Н	cPr	3-Thienylmethyl	Öl	
	II.131	CHF <sub>2</sub>	Н	cPr	Pyrazolyl-1-methyl		
	II.132	CHF <sub>2</sub>	н	cPr	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>2</sub>		
30	II.133	CHF <sub>2</sub>	5-F	CH2-CH=CH2	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub>		
	II.134	CHF <sub>2</sub>	. 5-F	СН2-СН=СН2	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>2</sub>		
	II.135	CHF <sub>2</sub>	5-F	CH <sub>2</sub> -C≡CH	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub>		
	II.136	CHF <sub>2</sub>	5-F	CH2-C≡CH	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>2</sub>		
35	II.137	CHF <sub>2</sub>	5-F	cPr	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub>		
	II.138	CHF <sub>2</sub>	5-F	cPr	4-F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>2</sub>		
	II.139	CHF <sub>2</sub>	5-F	cPr	4-C1-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>2</sub>		
	II.140	CHF <sub>2</sub>	5-F	cPr	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>2</sub>		
40	II.141	CHF <sub>2</sub>	5-F	cPr	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>2</sub>		
	II.142	CHF <sub>2</sub>	5-F	cPr	4-CF <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>2</sub>		
	II.143	CF <sub>3</sub>	5-F	cPr	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub>		
I	II.144	CHF <sub>2</sub>	4-F	cPr	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub>		
<u>. [</u>	II.145	CHF <sub>2</sub>	4-F	cPr	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>2</sub>		
45	II.146	CHF <sub>2</sub>	Н	cPr	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>2</sub>	69-71	

Die physikalischen Daten dieser Verbindungen sowie Verfahren zu deren Herstellung sind der bereits erwähnten WO 96/19442, DE 197441098.7 und DE 19741099.5 zu entnehmen.

- 5 Das Mengenverhältnis der Verbindungen I und II kann in weiten Bereichen variiert werden; vorzugsweise werden die Wirkstoffe in einem Gewichtsverhältnis im Bereich von 20:1 bis 1:20, insbesondere 10:1 bis 1:10 eingesetzt.
- 10 Bevorzugt setzt man bei der Bereitstellung der Mischungen die reinen Wirkstoffe I und II ein, denen man weitere Wirkstoffe gegen Schadpilze oder gegen andere Schädlinge wie Insekten, Spinntiere oder Nematoden oder auch herbizide oder wachstumsregulierende Wirkstoffe oder Düngemittel beimischen kann.
- 15 Die Mischungen aus den Verbindungen I und II bzw. die Verbindungen I und II gleichzeitig, gemeinsam oder getrennt angewandt, zeichnen sich durch eine hervorragende Wirkung gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen, insbesondere aus der 20 Klasse der Ascomyceten, Basidiomyceten, Phycomyceten und Deuteromyceten aus. Sie sind z.T. systemisch wirksam und können daher auch als Blatt- und Bodenfungizide eingesetzt werden.
- Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung einer Vielzahl 25 von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Baumwolle, Gemüsepflanzen (z.B. Gurken, Bohnen, Tomaten, Kartoffeln und Kürbisgewächse), Gerste, Gras, Hafer, Bananen, Kaffee, Mais, Obstpflanzen, Reis, Roggen, Soja, Wein, Weizen, Zierpflanzen, Zuckerrohr sowie an einer Vielzahl von Samen.
- 30 Insbesondere eignen sie sich zur Bekämpfung der folgenden pflanzenpathogenen Pilze: Erysiphe graminis (echter Mehltau) an Getreide, Erysiphe cichoracearum und Sphaerotheca fuliginea an Kürbisgewächsen, Podosphaera leucotricha an Äpfeln, Uncinula
- 35 necator an Reben, Puccinia-Arten an Getreide, Rhizoctonia-Arten an Baumwolle, Reis und Rasen, Ustilago-Arten an Getreide und Zukkerrohr, Venturia inaequalis (Schorf) an Äpfeln, Helminthosporium-Arten an Getreide, Septoria nodorum an Weizen, Botrytis cinera (Grauschimmel) an Erdbeeren, Gemüse, Zierpflanzen und Reben,
- 40 Cercospora arachidicola an Erdnüssen, Pseudocercosporella herpotrichoides an Weizen und Gerste, Pyricularia oryzae an Reis, Phytophthora infestans an Kartoffeln und Tomaten, Plasmopara viticola an Reben, Pseudoperonospora-Arten in Hopfen und Gurken, Alternaria-Arten an Gemüse und Obst, Mycosphaerella-Arten in Ba-
- 45 nanen sowie Fusarium- und Verticillium-Arten.

Sie sind außerdem im Materialschutz (z.B. Holzschutz) anwendbar, beispielsweise gegen Paecilomyces variotii.

Die Verbindungen I und II können gleichzeitig, und zwar gemeinsam 5 oder getrennt, oder nacheinander aufgebracht werden, wobei die Reihenfolge bei getrennter Applikation im allgemeinen keine Auswirkung auf den Bekämpfungserfolg hat.

Die Aufwandmengen der erfindungsgemäßen Mischungen liegen, vor 10 allem bei landwirtschaftlichen Kulturflächen, je nach Art des gewünschten Effekts bei 0,01 bis 10 kg/ha, vorzugsweise 0,1 bis 5 kg/ha, insbesondere 0,2 bis 3,0 kg/ha.

Die Aufwandmengen liegen dabei für die Verbindungen I bei 0,01 15 bis 2,5 kg/ha, vorzugsweise 0,01 bis 10 kg/ha, insbesondere 0,05 bis 5,0 kg/ha.

Die Aufwandmengen für die Verbindungen II liegen entsprechend bei 0,01 bis 2 kg/ha, vorzugsweise 0,02 bis 2 kg/ha, insbesondere 20 0,02 bis 1,0 kg/ha.

Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Aufwandmengen an Mischung von 0,001 bis 250 g/kg Saatgut, vorzugsweise 0,01 bis 100 g/kg, insbesondere 0,01 bis 50 g/kg verwendet.

Sofern für Pflanzen pathogene Schadpilze zu bekämpfen sind, erfolgt die getrennte oder gemeinsame Applikation der Verbindungen I und II oder der Mischungen aus den Verbindungen I und II durch Besprühen oder Bestäuben der Samen, der Pflanzen oder der Böden 30 vor oder nach der Aussaat der Pflanzen oder vor oder nach dem Auflaufen der Pflanzen.

Die erfindungsgemäßen fungiziden synergistischen Mischungen bzw. die Verbindungen I und II können beispielsweise in Form von di-35 rekt versprühbaren Lösungen, Pulver und Suspensionen oder in Form von hochprozentigen wäßrigen, öligen oder sonstigen Suspensionen, Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln oder Granulaten aufbereitet und durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. 40 Die Anwendungsform ist abhängig vom Verwendungszweck; sie soll in jedem Fall eine möglichst feine und gleichmäßige Verteilung der

Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. 45 durch Verstrecken des Wirkstoffs mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, gewünschtenfalls unter Verwendung von Emulgiermitteln und Dispergiermitteln, wobei im Falle von Wasser als Verdünnungs-

erfindungsgemäßen Mischung gewährleisten.

35

mittel auch andere organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden können. Als Hilfsstoffe kommen dafür im wesentlichen in Betracht: Lösungsmittel wie Aromaten (z.B. Xylol), chlorierte Aromaten (z.B. Chlorbenzole), Paraffine (z.B. Erdölfraktionen), Alkohole (z.B. Methanol, Butanol), Ketone (z.B. Cychorbenzole), Paraffine (z.B. Cych

- 5 fraktionen), Alkohole (z.B. Methanol, Butanol), Ketone (z.B. Cyclohexanon), Amine (z.B. Ethanolamin, Dimethylformamid) und Wasser; Trägerstoffe wie natürliche Gesteinsmehle (z.B. Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide) und synthetische Gesteinsmehle (z.B. hochdisperse Kieselsäure, Silikate); Emulgiermittel wie nichtio-
- 10 nogene und anionische Emulgatoren (z.B. Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiermittel wie Ligninsulfitablaugen und Methylcellulose.
- Als oberflächenaktive Stoffe kommen die Alkali-, Erdalkali-,
  15 Ammoniumsalze von aromatischen Sulfonsäuren, z.B. Lignin-,
  Phenol-, Naphthalin- und Dibutylnaphthalinsulfonsäure, sowie von
  Fettsäuren, Alkyl- und Alkylarylsulfonaten, Alkyl-, Lauryletherund Fettalkoholsulfaten, sowie Salze sulfatierter Hexa-, Heptaund Octadecanole oder Fettalkoholglycolethern, Kondensationspro-
- 20 dukte von sulfoniertem Naphthalin und seinen Derivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isooctyl-, Octyl- oder Nonylphenol, Alkylphenol- oder Tributylphenylpolyglycolether,
- 25 Alkylarylpolyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkoholethylenoxid- Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether oder Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglycoletheracetat, Sorbitester, Lignin-Sulfitablaugen oder Methylcellulose in Betracht.
  - Pulver Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der Verbindungen I oder II oder der Mischung aus den Verbindungen I und II mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.
  - Granulate (z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- oder Homogengranulate) werden üblicherweise durch Bindung des Wirkstoffs oder der Wirkstoffe an einen festen Trägerstoff hergestellt.
- 40 Als Füllstoffe bzw. feste Trägerstoffe dienen beispielsweise Mineralerden wie Silicagel, Kieselsäuren, Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, sowie Düngemittel wie Ammoniumsulfat,
- 45 Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Pro-

40

### 14

dukte wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver oder andere feste Trägerstoffe.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen 0,1 bis 95 Gew.-%, 5 vorzugsweise 0,5 bis 90 Gew.-% einer der Verbindungen I oder II bzw. der Mischung aus den Verbindungen I und II. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90% bis 100%, vorzugsweise 95% bis 100% (nach NMR- oder HPLC-Spektrum) eingesetzt.

10 Die Anwendung der Verbindungen I oder II, der Mischungen oder der entsprechenden Formulierungen erfolgt so, daß man die Schadpilze, deren Lebensraum oder die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume mit einer fungizid wirksamen Menge der Mischung, bzw. der Verbindungen I und II bei 15 getrennter Ausbringung, behandelt.

Die Anwendung kann vor oder nach dem Befall durch die Schadpilze erfolgen.

- 20 Beispiele für solche Zubereitungen, welche die Wirkstoffe enthalten, sind:
  - eine Lösung aus 90 Gew.-Teilen der Wirkstoffe und 10 Gew.-Teilen N-Methylpyrrolidon, die zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet ist;
  - II. eine Mischung aus 20 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 80 Gew.-Teilen Xylol, 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-monoethanolamid, 5 Gew.-Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure, 5 Gew.-
- 30 Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl; durch feines Verteilen der Lösung in Wasser erhält man eine Dispersion;
- III. eine wäßrige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 40 Gew.-Teilen Cyclohexanon, 30 Gew.-Teilen Isobutanol, 20 Gew.-35 Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl;
  - IV. eine wäßrige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 25 Gew.-Teilen Cyclohexanol, 65 Gew.-Teilen einer Mineralölfraktion vom Siedepunkt 210 bis 280°C und 10 Gew.-Teilen des An-
- lagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl; eine in einer Hammermühle vermahlene Mischung aus 80 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 3 Gew.-Teilen des Natriumsalzes der Diisobutylnaphthalin-1-sulfonsäure, 10 Gew.-Teilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfitablauge und
- 45 7 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel; durch feines Verteilen der Mischung in Wasser erhält man eine Spritzbrühe;

- VI. eine innige Mischung aus 3 Gew.-Teilen der Wirkstoffe und 97 Gew.-Teilen feinteiligem Kaolin; dieses Stäubemittel enthält 3 Gew.-% Wirkstoff;
- VII. eine innige Mischung aus 30 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 92

  Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel und 8 Gew.-Teilen Paraffinöl, das auf die Oberfläche dieses Kieselsäuregels gesprüht wurde; diese Aufbereitung gibt dem Wirkstoff eine gute Haftfähigkeit;
- VIII.eine stabile wäßrige Dispersion aus 40 Gew.-Teilen der Wirk
  stoffe, 10 Gew.-Teilen des Natriumsalzes eines Phenolsulfonsäure-Harnstoff-Formaldehyd-Kondensates, 2 Gew.-Teilen Kieselgel und 48 Gew.-Teilen Wasser, die weiter verdünnt werden
  kann:
  - IX. eine stabile ölige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 2 Gew.-Teilen des Calciumsalzes der Dodecylbenzolsulfonsäure, 8 Gew.-Teilen Fettalkohol-polyglykolether, 20 Gew.-Teilen des Natriumsalzes eines Phenolsulfonsäure-Harnstoff-Formaldehydkondensates und 88 Gew.-Teilen eines paraffinischen Mineralöls.

Anwendungsbeispiel

15

20

25

35

Die synergistische Wirkung der erfindungsgemäßen Mischungen läßt sich durch die folgenden Versuche zeigen:

Die Wirkstoffe werden getrennt oder gemeinsam als 10%ige Emulsion in einem Gemisch aus 63 Gew.-% Cyclohexanon und 27 Gew.-% Emulgator aufbereitet und entsprechend der gewünschten Konzentration mit Wasser verdünnt.

Die Auswertung erfolgt durch Feststellung der befallenen Blattflächen in Prozent. Diese Prozent-Werte werden in Wirkungsgrade umgerechnet. Der Wirkungsgrad (W) wird nach der Formel von Abbot wie folgt bestimmt:

 $W = (1 - \alpha) \cdot 100/\beta$ 

 $\alpha$  entspricht dem Pilzbefall der behandelten Pflanzen in % und  $\beta$  entspricht dem Pilzbefall der unbehandelten (Kontroll-) Pflanzen in %

Bei einem Wirkungsgrad von 0 entspricht der Befall der behandelten Pflanzen demjenigen der unbehandelten Kontrollpflanzen; bei einem Wirkungsgrad von 100 wiesen die behandelten Pflanzen keinen Befall auf.

Die zu erwartenden Wirkungsgrade der Wirkstoffmischungen werden nach der Colby Formel [R.S. Colby, Weeds <u>15</u>, 20-22 (1967)] ermittelt und mit den beobachteten Wirkungsgraden verglichen.

5 Colby Formel:  $E = x + y - x \cdot y/100$ 

- E zu erwartender Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz der Mischung aus den Wirkstoffen A und B in den Konzentrationen a und b
- 10 x der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs A in der Konzentration a
  - y der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs B in der Konzentration b.

15

20

25

30

35

## Zusammenfassung

Fungizide Mischungen, enthaltend als aktive Komponenten

a) ein Morpholin- bzw. Piperidinderivat II ausgewählt aus der Gruppe der Verbindungen Ia, Ib, und Ic

10 
$$(H_3C)_3C \longrightarrow CH_2-CH(CH_3)-CH_2 \longrightarrow O$$
 (Ia)

15

5

$$(H_3C)_3C$$
  $\longrightarrow$   $CH_2-CH(CH_3)-CH_2$   $\longrightarrow$   $N$  (Ib)

20

25 
$$H_3C-(C_nH_{2n}) - N O$$
 (Ic)

[n= 10,11,12 (60 - 70 %) oder 13]

30

und

b) Verbindungen der Formel II

35

$$X^{2}$$

$$X^{1}$$

$$NOR^{1}$$

$$R^{2}$$

$$X^{3}$$

$$X^{5}$$

$$H$$

$$R^{3}$$

$$R^{4}$$

$$(II)$$

40

wobei die Substituenten  $\mathrm{X}^1$  bis  $\mathrm{X}^5$  und  $\mathrm{R}^1$  bis  $\mathrm{R}^4$  folgende Bedeutung haben:

45  $X^1$  bis  $X^5$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen,  $C_1$ - $C_4$ -Al-kyl,  $C_1$ - $C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_4$ -Halogenalkoxy,  $C_1$ - $C_4$ -Sulfonylal-

kyl, Nitro, Amino,  $N-C_1-C_4$ -Carboxylamino,  $N-C_1-C_4$ -Alkylamino;

- R<sup>1</sup>  $C_1-C_4-Alkyl$ ,  $C_2-C_6-Alkenyl$ ,  $C_2-C_6-Alkinyl$ ,  $C_1-C_4-Al-$ 5  $kyl-C_3-C_7-Cycloalkyl$ ,  $C_1-C_4-Alkyl-C_3-C_7-Cycloalkenyl$ , wobei diese Reste Substituenten ausgewählt aus Halogen, Cyano, und  $C_1-C_4-Alkoxy$  tragen können
- einen Phenylrest oder einen 5- oder 6-gliedrigen gesättigten oder ungesättigten Heterocyclylrest mit mindestens einem Heteroatom ausgewählt aus der Gruppe N, O und S, wobei die cyclischen Reste einen bis drei Substituenten ausgewählt aus der Gruppe aus Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkinyl aufweisen können,
  - $R^3$  und  $R^4$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylthio, N- $C_1$ - $C_4$ -Alkylamino,  $C_1$ - $C_4$ -Halogenalkyl oder  $C_1$ - $C_4$ -Halogenalkoxy

in einer synergistisch wirksamen Menge.

25

20

30

35